

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-286871

(43)Date of publication of application : 12.10.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/18

(21)Application number : 03-074808

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 14.03.1991

(72)Inventor : KANEKO HIROKO  
NEGISHI AKIRA  
NOZAKI TAKESHI  
KUROKAWA KOSUKE

## (54) REDOX TYPE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a short-time high-performance redox type secondary battery with which efficiency of charge and discharge can be increased by setting a speed of redox reaction by vanadium ions on respective sides of a positive and negative poles almost to be a diffusion controlled speed.

CONSTITUTION: For a redox type secondary battery including a redox pair of an active material on the negative pole side comprising solution of bivalent and trivalent vanadium and an active material on the positive pole side comprising solution of quadrivalent and pentavalent vanadium, electrolyte for putting a peak differential potential  $\Delta E$  for an oxidation wave (a) and a reduction wave (b) of cyclic voltammogram for vanadium ions to be less than 150mV is used for electrolyte for dissolving the vanadium ions of both active materials.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>

H 0 1 M 8/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9062-4K

審査請求 有 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-74808

(22) 出願日 平成3年(1991)3月14日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 金子 浩子

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 根岸 明

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 野崎 健

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所長

最終頁に続く

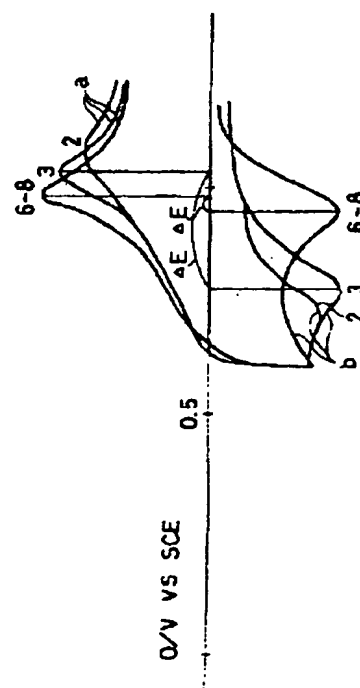
(54) 【発明の名称】 レドックス型二次電池

(57) 【要約】

【構成】 負極側の活物質をバナジウム2価、3価の溶液、正極側の活物質をバナジウム4価、5価の溶液とするレドックス対で構成するレドックス型二次電池において、上記両活物質の各バナジウムイオンを溶解する電解液中で、バナジウムイオンのサイクリックボルタンモグラムの酸化波aと還元波bのピーク電位差 $\Delta E$ が150mV以下となるような電解液を用いる。

【効果】 正、負極側の各バナジウムイオンによるレドックス反応の速度をほぼ拡散律速にすることができる。したがって、充放電の効率を向上させることができ、短時間型高性能のレドックス型二次電池が得られる。

V(V)=V(V)

2-8M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極側の活物質をバナジウム2価、3価の溶液、正極側の活物質をバナジウム4価、5価の溶液とするレドックス対で構成されたレドックス型二次電池において、上記両活物質の各バナジウムイオンを溶解する電解液中で、バナジウムイオンのサイクリックボルタンモグラムの酸化波と還元波のピーク電位差が150mV以下となるような電解液を用いることを特徴とするレドックス型二次電池。

【請求項2】 電解液として、硫酸を6モル/リットル以上含有する溶液を用いる特許請求の範囲第1項記載のレドックス型二次電池。

【請求項3】 硫酸濃度を炭素電極へのインターカレーションしない範囲内で使用する特許請求の範囲第2項記載のレドックス型二次電池。

【請求項4】 電解液の液温を制御し、液中のバナジウムを晶析或は溶解させて使用する特許請求の範囲第2項記載のレドックス型二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、バナジウム(2価/3価)-バナジウム(5価/4価)をレドックス対とするレドックス型二次電池(以下、レドックス電池と略記する)に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】レドックス電池は、液状の正、負極の電池活物質を液透過型の電解槽に流通せしめながら、電池活物質の酸化還元反応を利用して充放電を行なうものであるが、このレドックス電池は従来の二次電池と比べて(1)電解槽自体はそのままにして活物質を増加させるだけで蓄電容量を大きくすることができる、(2)正、負極活物質は容器に完全に分離して貯蔵できるので、活物質が電極に接しているような電池と異なり、自己放電の可能性が小さい、(3)活物質イオンの充放電反応(電極反応)が単に電池表面で電子の交換であるので、活物質が電極表面に析出することもないなどの特徴があり、近年多くのレドックス対について実用化の試みがなされている。

【0003】現在実用化段階にあるレドックス電池には、クロム2価、3価対鉄2価、3価系をレドックス対とするレドックス電池がある。このレドックス電池は使用目的によっては極めて性能の優れた電池であるが、長期間の運転に対しては、電解槽の隔膜を通しての鉄とクロムとの相互混合が避けられず、結局両活物質ともに鉄とクロムの混合液となり、溶解度の制約を受けるため、濃厚溶液とすることができない。

【0004】また、クロム、鉄系のレドックス電池の場合、異種のレドックスイオンで長期の充放電を繰り返すと、隔膜を相互のイオンが通過して電流効率を低下し、最終的には出力電圧が単セルあたり0.9~1V程度、電池

のエネルギー密度は30Wh/kg程度にしかないなどの問題点がある。

【0005】一方、この欠点を改善するレドックス電池としてクロム-塩素系のレドックス対等を用いたレドックス電池が提案されている(特願昭61-24172号)。しかし、このクロム、塩素系をレドックス対とするレドックス電池では、塩素を活物質として使用するため、高濃度の塩化物イオンを必要とし、しかもクロム2価/3価イオンのレドックス電位は水素発生電位に近いので、酸が高濃度となるほど、水素ガス発生の副反応が増大し、効率低下の原因になる。更に高濃度の塩化物イオンの共存によりクロムイオンの溶解度が減少するなどの欠点がある。

【0006】また、正、負極での電極反応を向上しうる活物質として、鉄、銅、スズ、ニッケル、ハロゲンなどのハロゲン酸性溶液を使用する提案がなされているが(特願昭60-207258号)、いずれの組合せも単電池当たりの起電力が小さかったり、電極へ金属が析出する複雑な電池反応であったり、一長一短がある。

【0007】これに対して、正極活物質として4/5価のバナジウム、負極活物質として3/2価系のバナジウムを使用し、更に電解液として1~5M硫酸濃度(M)の硫酸溶液を使用した全バナジウムレドックス電池が提案されている[J. Power Sources, 15 179, 16 85 (1985), J. Electrochem. Soc., 133 1057 (1986), 特開昭62-186473号]。

## 【0008】

【発明が解決しようとする問題点】しかし、このレドックス電池において使用する1~5M硫酸濃度の電解液では、負極活物質のバナジウム3/2価系に比べて正極活物質のバナジウム4/5価のレドックス反応が遅いため、充放電電圧の差が大きく、充放電効率向上の妨げになっていた。

【0009】これに対して、実用電池では経済上エネルギー効率90%以上が必要であり、このためには電流効率と電圧効率を95%以上とする必要があるが、上述のレドックス電池に代表されるこれまでの全バナジウムレドックス電池では、正極活物質の電池反応速度が遅いため、電圧効率が90%止まりであり、したがって電流効率も90%前後であり、その結果電流効率と電圧効率の積であるエネルギー効率は良くて81%程度であった。

【0010】なお、全バナジウムレドックス電池の電圧効率並びに電流効率を実用上95%以上に高めるためには、電池の電解液としてバナジウムの充、放電(酸化、還元反応)が各々、拡散律速かそれに近い反応速度で進行する電解液を使用する必要がある。

【0011】そこで、本願発明者らはこのような電解液を得るために鋭意研究の結果、全バナジウムレドックス電池の電解液として、電解液中でバナジウムイオンのサイクリックボルタンモグラムの酸化波と還元波のピーク電位差が150mV(酸化反応電位と還元反応電位の

差)以下になる正、負極液を使用する必要があることを見出したものである。

【0012】

【問題点を解決するための手段】そこで、この発明は上記知見に基づいて、負極側の活物質をバナジウム3/2価系、正極側の活物質をバナジウム4/5価系のレドックス対で構成されるレドックス電池において、上記両活物質の各バナジウムイオンを溶解する電解液中で、バナジウムイオンのサイクリックボルタンモグラムの酸化波と還元波のピーク電位差が150mV以下となるような電解液を用いることを提案するものである。

【0013】ここで、バナジウムイオンのサイクリックボルタンモグラムの酸化波と還元波のピーク電位差が150mV以下としたのは、ピーク電位差が150mV以上では実用的な充放電エネルギー効率のものが得られないためである。なお、上述のピーク電位差は酸化反応と還元反応の完全に拡散律速の場合それは60mVで、それ以下にはならない。

【0014】なお、このような電解液の一例としては、硫酸を6M以上含有した溶液を挙げることができる。

【0015】ここで、電解液の硫酸濃度を6M以上としたのは、本願発明者らの研究によれば正極でのバナジウム4/5価系の反応速度が硫酸の濃度6M以上で拡散律速となり、電極上で極めて良好で、且つ速い電極反応が進行するためである。

【0016】この結果、硫酸濃度6M以上含有する電解液を使用すると、正極でのバナジウム4/5価のレドックス反応が負極でのバナジウム3/2価のレドックス反応とほぼ等速で進行する。

【0017】一方、高濃度硫酸中での負極のバナジウム2/3価系のレドックス反応は、硫酸濃度に殆ど関係なく良好に進行する。

【0018】即ち、この発明において上述のような全バナジウムレドックス電池において硫酸濃度6M以上含有する電解液を使用することは、バナジウム2/3価のレドックス反応に影響を及ぼさずに、バナジウム4/5価の反応速度を高めるために極めて有効な手段である。

【0019】なお、この電極反応の速度は炭素電極への硫酸イオンのインターカレーションが顕著になる硫酸濃度まで続く。

【0020】炭素電極への硫酸イオンのインターカレーションが顕著になる硫酸濃度は、炭素電極の種類により著しく異なる。

【0021】グラファイト成分の多い炭素材を使用した炭素電極ほど低硫酸濃度で硫酸イオンのインターカレーションが顕著となる傾向が見られ、グラファイト成分85%である炭素電極を用いた場合、硫酸イオンのインターカレーションは硫酸濃度9Mで観察される。

【0022】しかし、グラファイト化の低い炭素繊維電極では更に高濃度の硫酸中でも使用可能と予想される。

なお、硫酸濃度の上限は液透過型炭素多孔質電極(主に炭素繊維電極)に硫酸イオンのインターカレーションが顕著となる10M濃度程度である。

【0023】一方、隔膜として使用している陽イオン交換膜による膜抵抗は硫酸濃度への依存性が小さく、硫酸濃度の影響を殆ど受けない。

【0024】更に、電解液中の硫酸濃度の増加は電解液の粘度増加を伴うため、電解液を循環させるためには好ましくないが、このような場合には液間欠静止型の電解槽を使用すればよい。

【0025】

【発明の効果】以上要するに、この発明によれば負極側の活物質をバナジウム3/2価系、正極側の活物質をバナジウム4/5価系のレドックス対で構成されるレドックス電池において、上記両活物質の各バナジウムイオンを溶解した電解液として、この電解液中でバナジウムイオンのサイクリックボルタンモグラムの酸化波と還元波のピーク電位差が150mV以下になる正、負極液を使用することにより、電池反応の電圧効率並びに電流効率を向上させることができ、実用的な全バナジウムレドックス電池のエネルギー効率を得ることができた。

【0026】また、この発明によれば上述のような電解液は、例えば硫酸濃度6M以上含有する溶液により得ることができるため、短時間率高性能レドックス電池の製作が極めて容易に行なうことができる。

【0027】一方、バナジウム3、4、5価レドックスイオンはクロム2価、鉄2価イオンに比べ、硫酸中に良く溶解する。

【0028】なお、一般にバナジウム5価化合物は硫酸に溶解し難いが、一旦溶解したバナジウム4価イオンは硫酸中で酸化されて5価イオンとなっても沈殿しないので、この発明ではバナジウムが反応途中で晶析することが殆どない。

【0029】また、バナジウムが反応途中で晶析するような場合には、電解液の温度を制御して一旦晶析したバナジウムを溶解させるようにすれば良い。

【0030】

【実施例】以下、この発明の実施例を示す。

実施例1

図1は2~8M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含有する溶液を電解液として、この電解液中における0.05M バナジウム4/5価レドックスイオンのサイクリックボルタンモグラム(CV曲線)である。同図において、サイクリックボルタンモグラムの酸化波aと還元波bのピーク電位差ΔEは3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含有電解液を使用した場合には200mV程度であったが、6~8M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含有電解液の場合には60mV程度となった。そして、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含有6M以上の電解液を使用することによって電池の電極反応が著しく良好となることが明かとなった。

【0031】実施例2

GRC(Graphite reinforcement carbon, シャープペンシル芯、グラファイト含有率85%)電極上で9M硫酸のみと9M硫酸中に0.05M バナジウムイオンを溶解した溶液とのCV曲線を求めた。その結果を図2に示す。このCV曲線によれば、9M硫酸のみの場合に硫酸のインターカレーションと考えられるピークが観察され、バナジウムの共存する溶液中でバナジウムのレドックス反応のピークがインターカレーションのピークと還元方向で重なっていることが観察できる。

#### 【0032】実施例3

また、この発明に係るレドックス電池(単電池)の一実施例を示す装置を図3に示す。これによれば、電池本体1は隔膜4の両側に設けられたカーボクロス電極(正極及び負極)3A, 3Bと、更にその外側に設けられたエンドプレート2A, 2Bからなり、正極液及び負極液は、それぞれライン6A及び6B並びに正極液タンク5A及び負極液タンク5Bを通してポンプ7A及び7Bにより正極3A及び3Bに流通されるようになっている。また、晶析の制御のための熱交換機8とチューブ9A, 9Bが備えられる。

#### 【0033】実施例4

上記硫酸濃度7.2Mの場合の充電曲線c、放電曲線dを図\*

\*4に示す。なお、同図には充電曲線cと放電曲線dにそれぞれの開回路電圧の曲線c<sub>1</sub>とd<sub>1</sub>を点線で同時に示してある。この上下2本の曲線の電圧差(拡散律速に近い場合のサイクリックボルタンモグラムの酸化波または還元波のピーク電位差に相当する電圧差)が充電反応と放電反応のそれぞれの反応速度の程度を示しており、この幅が広くなればなるほど充電は高い電圧で行なわなければならない、逆に放電は低い電圧で起きることになり、電圧効率が悪くなるが、同図によればこの電圧差は80mVである。これは上記硫酸濃度7.2Mの溶液が本発明に使用する電解液の範囲にあることを示している。

【0034】下記表1に、図3に示したレドックス電池を使用して充放電を行なった場合の実験条件とその結果を示す。ここで、実験条件Aは硫酸濃度3Mを使用し、公知刊行物[M. Kazacos and M. Skylas Kazacos, J. Electrochem. Soc., 136 2759(1989): オーストラリア実験]に記載されている条件の比較例、実験条件B(本発明実験)は実施例4の硫酸濃度7.2Mを電解液として使用したこの発明に係る実施例である。

#### 20 【0035】

#### 【表1】

表1

実験条件及び結果	A (オーストラリア実験)	B (本発明実施例)
正極活物質	2M VO <sup>2+</sup> -3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M VO <sup>2+</sup> -7.2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
負極活物質	2M V <sup>3+</sup> -3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M V <sup>3+</sup> -7.2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
隔膜	陽イオン交換膜	陽イオン交換膜
正、負極	液浸透型炭素 多孔質フェルト電極	液浸透型炭素 多孔質繊維電極
電池内部抵抗	4.5 Ω cm <sup>2</sup>	1.9 Ω cm <sup>2</sup>
液温	両極液共23~45℃	両極液共20~40℃
充放電エネルギー効率	84%	87.5%

【0036】この結果、硫酸濃度3Mの比較例に比べて硫酸濃度7.2Mのこの発明の実施例においては電池の内部抵抗が低く、充放電エネルギー効率が優れた結果が得られた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、0.05M バナジウム4/5価レドックスイオンが電極反応する状態を、硫酸濃度2M, 3Mの場合(比較例)と硫酸濃度6~8M中で測定したサイクリックボルタンモグラムである。

【図2】図2は、0.05M バナジウムイオンを9M硫酸に溶解した溶液と9M硫酸のみの溶液中でGRC炭素電極上で求めたサイクリックボルタンモグラムである。

【図3】図3は、この発明の電池反応を行わせたレドッ

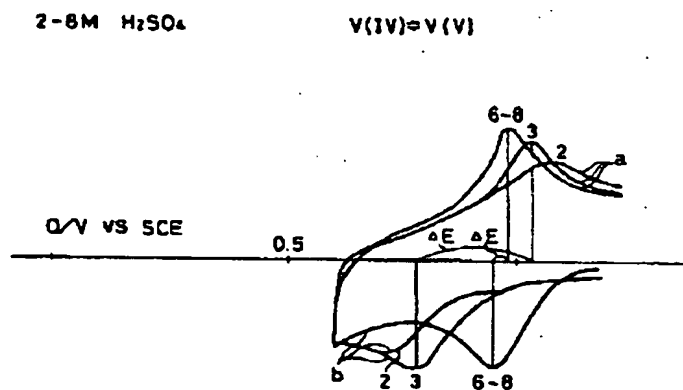
クス電池の一例を示す概念図である。

【図4】図4は、硫酸濃度7.2M含有の溶液を電解液として充、放電を行なった場合の充、放電曲線である。

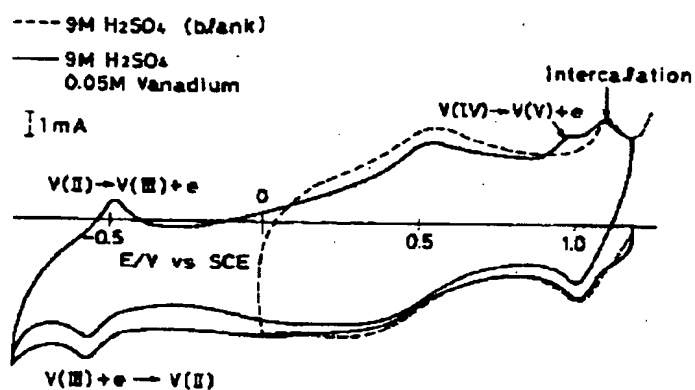
#### 【符号の説明】

- 1 単電池本体
- 2A, 2B 正、負極エンドプレート
- 3A, 3B 正、負極カーボクロス電極
- 4 隔膜
- 5A, 5B 正、負極タンク
- 6A, 6B 正、負極ライン
- 7A, 7B ポンプ
- 8 ヒートポンプ装置
- 9A, 9B 熱交換用チューブ

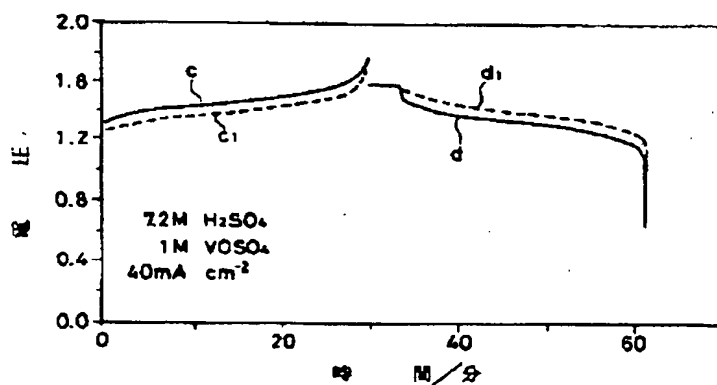
【図1】



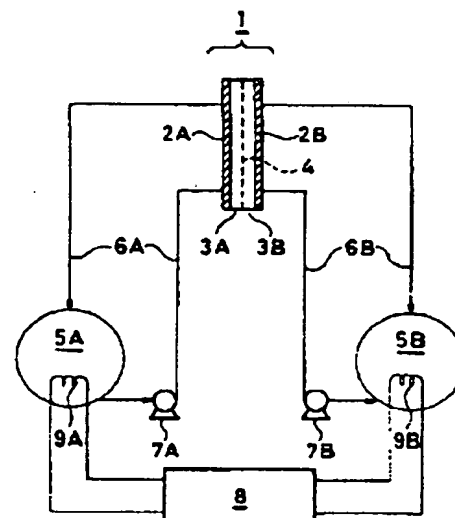
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 黒川 浩助

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技  
術院電子技術総合研究所内